

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-293196

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C25D 17/12

C23C 26/00

C23C 28/00

C25D 17/10

(21)Application number : 2002-098677

(71)Applicant : ISHIFUKU METAL IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.2002

(72)Inventor : TSUCHIYA SHIGEKI

KAMEGAYA YOICHI

OGURI MASAYUKI

SASAKI KOKI

(54) ELECTRODE FOR ELECTROLYSIS AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for electrolysis which has sufficient durability even when used as an anode for high speed plating of a metal, for producing a metal foil or the like driven under a high current density, and to provide a production method therefor.

SOLUTION: The electrode for electrolysis is provided with (a) an electrode substrate consisting of titanium or a titanium alloy, (b) an intermediate layer provided on the surface of the electrode substrate, and consisting of (1) an alloy layer of titanium and tantalum, (2) a porous tantalum layer formed on the alloy layer, and (3) a mixed oxide of 3 to 30 mol% iridium oxide and 70 to 97 mol% tantalum oxide, and carried on the porous tantalum layer, and (c) an external layer consisting of a mixed oxide of 50 to 98 mol% iridium oxide and 2 to 50 mol% tantalum oxide, and carried on the intermediate layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-293196
(P2003-293196A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 5 D 17/12		C 2 5 D 17/12	B 4 K 0 4 4
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	D
28/00		28/00	B
C 2 5 D 17/10	1 0 1	C 2 5 D 17/10	1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-98677(P2002-98677)

(22) 出願日 平成14年4月1日 (2002. 4. 1)

(71) 出願人 000198709

石福金属興業株式会社

東京都千代田区内神田 3 丁目20番 7 号

(72) 発明者 土屋 茂樹

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場研究部

(72) 発明者 亀ヶ谷 洋一

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場研究部

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高電流密度下で運転される金属の高速めっきや金属箔製造用等の陽極として用いても、十分に耐久性のある電解用電極およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 (a) チタン又はチタン合金よりなる電極基体と、(b) 該電極基体表面に設けた

① チタンとタンタルとの合金層と、

② 該合金層上に形成させた多孔性タンタル層と、

③ 該多孔性タンタル層に担持させた、3～30モル%の酸化イリジウム及び70～97モル%の酸化タンタルの混合酸化物とからなる中間層と、(c) 該中間層上に担持させた、50～98モル%の酸化イリジウム及び2～50モル%の酸化タンタルの混合酸化物とからなる外層を有することを特徴とする電解用電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)チタン又はチタン合金よりなる電極基体と、(b)該電極基体表面に設けた

①チタンとタンタルとの合金層と、

②該合金層上に形成させた多孔性タンタル層と、

③該多孔性タンタル層に担持させた、3～30モル%の酸化イリジウム及び70～97モル%の酸化タンタルの混合酸化物とからなる中間層と、(c)該中間層上に担持させた、50～98モル%の酸化イリジウム及び2～50モル%の酸化タンタルの混合酸化物からなる外層を有することを特徴とする電解用電極。

【請求項2】 チタン又はチタン合金よりなる基体の表面に放電被覆加工によってタンタルを拡散させてチタンとタンタルの合金層を形成させた後、該合金層の表層側のチタンを溶出させて、該基体上にチタンとタンタルの合金層を介して多孔性タンタル層を形成せしめ、次いで該多孔性タンタル層にイリジウム化合物とタンタル化合物とを含有する溶液を塗布した後、酸化性雰囲気中で熱処理して、3～30モル%の酸化イリジウムと70～97モル%の酸化タンタルの混合酸化物からなる中間層を形成せしめ、さらに中間層上にイリジウム化合物とタンタル化合物とを含有する溶液を塗布したのち、酸化性雰囲気中で熱処理して50～98モル%の酸化イリジウムと2～50モル%の酸化タンタルの混合酸化物からなる外層を形成することを特徴とする電解用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電解用電極及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐久性に優れた、特に陽極に酸素発生を伴う金属表面処理、金属箔製造、金属回収等の電解における陽極として有用な電解用電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と課題】従来、チタン又はチタン合金よりなる基体上に、白金族金属や白金族金属酸化物及びパルブ金属酸化物を被覆した電極が多くの電解工業の分野において使用されている。しかし、高電流密度下で運転される金属の高速めっきや金属箔製造等の分野では、使用中に基体表面層に導電性の無い酸化物層が形成され、残存する電極触媒物質の量が十分であっても電極としての機能がなくなってしまうという不都合がある。このような導電性の無い酸化物の形成は、触媒層で発生する酸素や電解液の浸透により基体表面が化学的腐食を起こすためであると考えられる。

【0003】また、使用条件によっては電流の回り込みによる陰極化によっても基体表面の腐食が生じ、電極の寿命が短くなってしまう場合がある。

【0004】これらの問題点を解決するため、電極基体と触媒層との間に新たな層（以下、中間層という）を設け、電極基体を保護する方法がとられている。この中間

層に対しては、①十分に耐食性であること、②十分な電気伝導性を有すること、③電極基体との密着結合性が良好であること、④触媒層との密着結合性が良好であること、⑤クラックの無い層であること、⑥電気化学的な活性が少ないこと、⑦製造コストが安いこと等の特性を有していることが要求される。このような条件を満たすものとして、従来、互に原子価の異なる2種以上のパルブ金属の酸化物からなる中間層を形成する方法、パルブ金属酸化物と白金族金属又は電気伝導性のある白金族金属酸化物からなる中間層を形成する方法、パルブ金属又はその合金を溶射法やイオンプレーティング等によって形成する方法等が提案されている。

【0005】その具体例として、特開昭59-38394号公報には、基体上に4価の原子価を有するチタン及びスズから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物と5価の原子価を有するタンタル及びニオブから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物との混合酸化物からなる中間層を設け、その上に電極活性物質を被覆した電極が提案されている。しかし、上記の中間層は酸素発生活性性能は無いものの電気伝導性が十分でないという問題がある。

【0006】特開昭57-192281号公報には、チタン又はチタン合金を基材とし、且つ金属酸化物よりなる電極被覆を有する電極において、中間層としてタンタル及びニオブの導電性酸化物層を設けた酸素発生を伴う電解用の電極が提案されているが、該中間層は耐食性が良好であるものの電気伝導性が十分ではない。また、特開平1-301876号公報には、導電性基体上にイリジウム40～90モル%、白金0.1～30モル%及びタンタル50～10モル%を含有する、酸化イリジウム、白金金属及び酸化タンタルからなる下地層を介して、酸化イリジウム層又は多くとも50モル%のタンタルを含有する酸化イリジウム-酸化タンタル層を上地層として設けた酸素発生用電極が提案されている。この電極の下地層は電気伝導性が良好であるものの、耐食性に劣り、酸素発生活性性能を有するためにやがては基体の不働態化が起こるという問題がある。

【0007】特開平5-287572号公報には、導電性基体上に、金属換算でイリジウム8.4～14モル%及びタンタル86～91.6モル%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルとの下地層を介して、金属換算でイリジウム80～99.9モル%及びタンタル0.1～20モル%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルとの上地層を設けた酸素発生用電極が提案されている。この電極の下地層は或る程度の耐食性と電気伝導性を有しているものの、基体への電解液及び触媒層からの酸素の拡散は避けられず、やがては基体の不働態化が起こるという問題を有しており、前記の課題の根本的な解決には至っていない。

【0008】特開平5-171483号公報には、チタ

ン又はその合金よりなる導電性基体上に、金属タンタル及び／又はその合金の粉末を減圧下の非酸化性雰囲気中でプラズマ溶射を行うことにより金属タンタル及び／又はその合金を主成分とする中間層を設け、該中間層上にタンタル化合物及びイリジウム化合物を含む溶液を塗布し、酸化性雰囲気中で360～550℃に加熱することにより酸化イリジウムを20重量%以上含み残部が酸化タンタルよりなる電極活性層を設けた酸素発生陽極の製法が開示されている。上記の中間層は、非多孔質層の緻密な金属体であり、導電性基体への電解液の浸透を抑制する効果が有るものの、非多孔質層であるため電極活性物質の外層との密着性が十分ではなく、前記の課題を根本的に解決するには至っていない。

【0009】特開平2-282491公報には、バルブ金属又はその合金よりなる導電性金属基体上に電極活性物質を被覆した電極において、該基体と電極活性物質層との間に、金属タンタル及びその合金を主成分とする薄膜中間層を設けた酸素発生陽極が開示されている。この薄膜中間層は、有機タンタル化合物又はタンタル塩化物を含む溶液を塗布し非酸化性雰囲気中で加熱することにより形成されるものであるが、この中間被覆層も導電性基体への電解液の浸透により、導電性基体の不動態化が起こる。

【0010】また、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオン注入法又は気相メッキ法により中間層を形成する方法も提案されているが、これらの方法により形成される薄膜中間層は、導電性基体への電解液の浸透を抑制する効果が有るものの、電極活性物質の外層との密着性が十分ではなく、また設備を大型化しても生産性が悪く工業的利用において難点がある。

【0011】本発明の目的は、従来の電解用電極がもつ上記の如き問題を解決し、高電流密度下で運転される金属の高速めっきや金属箔製造用等の陽極として用いても、十分に耐久性のある電解用電極およびその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐久性のある電解用電極、特に、酸性液中、高電流密度下で使用される金属表面処理、金属箔製造、金属回収等の電解用電極として長時間にわたって使用可能な電極を開発すべく種々検討を重ねた結果、チタンとタンタルの合金層とその合金層上に形成させた多孔性タンタル層と、その多孔性タンタル層上に該合金層を保護するため耐食性のある酸化物を被覆した中間層が、チタン単体より耐食性が遙かに優れていることを発見し、この中間層に酸素発生活性物質である外層を設けることにより、耐久性に極めて優れた電解用電極が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】かくして、本発明は、(a)チタン又はチタン合金よりなる電極基体と、(b)該電極基体表面に設け

た

①チタンとタンタルとの合金層と、

②該合金層上に形成させた多孔性タンタル層と、

③該多孔性タンタル層に担持させた、3～30モル%の酸化イリジウム及び70～97モル%の酸化タンタルの混合酸化物とからなる中間層と、(c)該中間層上に担持させた、50～98モル%の酸化イリジウム及び2～50モル%の酸化タンタルの混合酸化物とからなる外層を有することを特徴とする電解用電極を提供するものである。

【0014】なお、本明細書を通じて、中間層及び外層における金属酸化物の「モル%」は、特にことわらない限り、金属換算に基づくモル%である。

【0015】以下、本発明の電解用電極についてさらに詳細に説明する。

【0016】

【発明の実施の態様】本発明においては、基体としてチタン又はチタン合金（以下、チタン基体という）が使用される。使用するチタン基体は通常行なわれているように、予め前処理することが望ましい。そのような前処理の具体例としては、例えば、以下に述べるものが挙げられる。まず、チタン基体の表面をアルコールによる洗浄及び／又はアルカリ溶液中での電解により脱脂した後、フッ化水素濃度が1～20重量%、好ましくは5～10重量%の範囲内にあるフッ化水素酸又はフッ化水素酸と硝酸、硫酸等の他の酸との混酸で処理することにより、チタン基体表面の酸化膜を除去するとともにチタン結晶粒界単位の粗面化を行なう。該酸処理は、チタン基体の表面状態に応じて常温ないし約40℃の温度において数分間ないし十数分間行なうことができる。なお、粗面化を十分に行なうためにブラスト処理を併用してもよい。

【0017】次いで、このように酸処理されたチタン基体表面を濃硫酸と接触させて、該チタン結晶粒界内部表面を突起状に細かく粗面化するとともに該チタン基体表面に水素化チタン層を形成する。使用する濃硫酸は一般に40～80重量%、このましくは50～60重量%の濃度のものが適当であり、この濃硫酸には、必要により、処理の安定化を計る目的で少量の硫酸ナトリウムその他の硫酸塩等を添加してもよい。該濃硫酸との接触は通常チタン基体を濃硫酸の浴中に浸漬することにより行なうことができ、その際の浴温は一般に約100～約150℃、好ましくは約110～約130℃の範囲内の温度とすることができ、また浸漬時間は通常約0.5～約10分間、好ましくは約1～約3分間で十分である。この硫酸処理により、チタン結晶粒界内部表面を突起状に細かく粗面化するとともに、次工程までの大気中での再酸化を防止するため、チタン基体の表面にごく薄い水素化チタンの被覆を形成させることができる。このように酸処理されたチタン基体表面を水洗し、乾燥する。

【0018】本発明によれば、まず、チタン基体の表面にタンタルを拡散させることにより、チタンとタンタル

の合金層が形成せしめられる。チタン基体の表面にタンタルが拡散した合金層の形成は、例えば、該チタン基体を陰極とし且つタンタルを陽極棒として、該チタン基体表面を走査して放電被覆加工することにより行なうことができる。放電被覆加工に使用するタンタル陽極棒の直径は、通常、1～10mmの範囲内で選択することができるが、作業効率等の観点から一般に直径が4mm以上のものが好適である。

【0019】また、放電被覆条件は使用するタンタル陽極棒の径によって異なり、例えば直径6mmのタンタル陽極棒を使用する場合には、放電パルスは200～600Hz、コンデンサー容量は100～400 μ Fとすることができる。このようにして1 dm^2 当たり5～30分間放電被覆加工を行ない、該チタン基体の表面にタンタルが拡散した合金層を形成せしめる。この時、濃硫酸中で生成されたチタン基体表面のごく薄い水素化チタン被覆は、放電被覆加工時に発生する熱で分解される。

【0020】以上の如くして形成されるチタンとタンタルの合金層は、厚味が少なくとも20 μm 、好ましくは60 μm 以上であることが望ましい。該合金層の厚みの上限には特に制限はないが、必要以上に厚くしても、それに伴うだけの効果が得られず、経済的に不利になるので、通常、150 μm 以下、好ましくは120 μm 以下が適当である。

【0021】チタンとタンタルの合金層を形成させた該チタン基体は、次いで濃硫酸と接触させて、合金層表面の薄い酸化被膜と深さ数 μm ～約50 μm までの合金層中のチタンを溶出させ、該チタン基体上にチタンとタンタルの合金層を介して多孔性タンタル層を形成させる。

【0022】使用する濃硫酸は一般に40～80重量%、好ましくは50～60重量%の濃度のものが適当であり、この濃硫酸には、必要により、処理の安定化を計る目的で、少量の硫酸ナトリウムその他の硫酸塩等を添加してもよい。該濃硫酸との接触は、通常、チタン基体を濃硫酸の浴中に浸漬することにより行なうことができ、その際の浴温は一般に約100～約150 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約110～約130 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度とすることができる。また浸漬時間は通常約5秒間～数分間、好ましくは約10秒間～約1分間で十分である。

【0023】以上の如くして該チタン基体上にチタンとタンタルの合金層を介して多孔性タンタル層を形成させる。この層は後述する酸化イリジウムと酸化タンタルからなるコーティング物との結合性を強化するものである。

【0024】以上の如くして形成される多孔性タンタル層表面上に、3～30mol%の酸化イリジウムと70～97mol%の酸化タンタル、好ましくは5～15mol%の酸化イリジウムと85～95mol%の酸化タンタルからなる混合酸化物（以下、中間酸化物ということがある）で被覆する。

【0025】この中間酸化物は、得られる電極の耐食性

を向上させるのに役立つものである。中間酸化物の被覆量（金属換算）は、一般に0.5～10.0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、好ましくは1.0～5.0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ の範囲内とすることができる以下、中間酸化物の被覆方法について具体的に説明する。以上の如くして形成される多孔性タンタル層表面上に、イリジウム化合物とタンタル化合物を含む溶媒溶液、好ましくは低級アルコール溶液を塗布した後乾燥することにより、イリジウム化合物とタンタル化合物を付着せしめる。ここで使用しうるイリジウム化合物及びタンタル化合物としては、後述する焼成条件下で熱分解してそれぞれ酸化イリジウム及び酸化タンタルに転化しうる低級アルコール溶媒に可溶性の化合物が包含される。そのようなイリジウム化合物としては、例えば、塩化イリジウム酸、塩化イリジウム、塩化イリジウム酸カリウム等が挙げられ、また、タンタル化合物としては、例えば、塩化タンタル、タンタルエトキシド等が挙げられる。

【0026】一方、これらのイリジウム化合物及びタンタル化合物を溶解しうる低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール又はこれらの混合物が挙げられる。

【0027】上記溶液中におけるイリジウム化合物とタンタル化合物の割合はIr/Taの金属換算モル比で3/97～30/70の範囲内、好ましくは5/95～15/85の範囲内とすることができる。

【0028】該溶液の多孔性タンタル層表面上への塗布は、例えば、吹き付け法、ハケ塗り法、浸漬法等により行うことができ、このようにしてイリジウム化合物及びタンタル化合物の低級アルコール溶液を適用したチタン基体は、約20～約100 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の比較的低温で乾燥させた後、酸化性雰囲気中、通常、大気中で焼成する。

【0029】以上に述べた処理は被覆量が前記の範囲内に達するまで繰り返して行うことができる。また、該焼成は、例えば、電気炉、ガス炉、赤外線炉などの適当な加熱炉中で、一般に約450～約650 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約450～約600 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度に加熱することによって行うことができる。その際の加熱時間は焼成すべき基体の大きさに応じて大体5分～2時間程度とすることができる。この焼成によりイリジウム化合物及びタンタル化合物はそれぞれ酸化イリジウム及び酸化タンタルに変わり、中間酸化物を形成する。

【0030】以上の如くして耐食性と電気伝導性を有する中間層を形成することができ、かくして、多孔性タンタル層を形成した耐食性のあるチタン基体改質層上に耐食性と電気伝導性を有する中間層を形成することにより、画期的な高耐久性を有する電極を得ることができる。

【0031】以上述べた如くして形成される中間層の上には、さらに50～98mol%の酸化イリジウムと2～50mol%の酸化タンタルとからなる混合酸化物（以下、外層酸化

物ということがある)で被覆する。外層酸化物の被覆量(金属換算)は一般に1~300g/m²、好ましくは、20~200g/m²の範囲内になるようにするのが適当である。

【0032】以下、外層酸化物の被覆方法について具体的に説明する。

【0033】まず、イリジウム化合物及びタンタル化合物を含む溶液、好ましくは低級アルコール溶液を準備し、該中間層上に塗布した後、乾燥させることにより、該中間層上にイリジウム化合物及びタンタル化合物を付着せしめる。ここで使用するイリジウム化合物及びタンタル化合物は以下に述べる熱分解条件下で分解して、それぞれ酸化イリジウム及び酸化タンタルに転化する化合物である。そのようなイリジウム化合物としては、例えば、塩化イリジウム酸、塩化イリジウム、塩化イリジウム酸カリウム等が挙げられ、また、タンタル化合物としては、例えば、塩化タンタル、タンタルエトキシド等が挙げられる。一方、これらのイリジウム化合物及びタンタル化合物を溶解しうる低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はこれらの混合物が挙げられる。

【0034】上記溶液中におけるイリジウム化合物とタンタル化合物の割合は、Ir/Taの金属換算モル比で50/50~98/2の範囲内、好ましくは60/40~90/10の範囲内とすることができる。

【0035】低級アルコール溶液中におけるイリジウム化合物の金属換算濃度は、一般に20~200g・dm⁻³、好ましくは40~150g・dm⁻³の範囲内とすることができる。該金属換算濃度が20g・dm⁻³より低いと電極触媒担持効率が悪くなり、また200g・dm⁻³を超えると電極触媒が凝集しやすく、触媒活性、担持強度、担持量の均一性等の問題が生じる。

【0036】該溶液を塗布させた基体は、必要により、約20~約100℃の範囲内の温度で乾燥させた後、酸素含有ガス雰囲気中、通常、大気中で焼成する。

【0037】以上に述べた処理は被覆量が前記の範囲内に達するまで繰り返して行うことができる。該焼成は、例えば、電気炉、ガス炉、赤外線炉などの適当な加熱炉中で、一般に約450~約650℃、好ましくは約500~約600℃の範囲内の温度に加熱することによって行うことができる。その際の加熱時間は焼成すべき基体の大きさに応じて大体5分~2時間程度とすることができる。この焼成によりイリジウム化合物及びタンタル化合物はそれぞれ酸化イリジウム及び酸化タンタルに変わり、外層酸化物が形成される。

【0038】以上に述べた如くして製造される本発明の電極は、高電流密度下で長時間使用してもチタン界面の不動態化が起こりにくく、長寿命であり、省資源化につながることはもちろん、ランニングコストの低減、装置のメンテナンスが容易になる等のメリットがある。

【0039】次に実施例により本発明をさらに具体的に

説明する。

【0040】

【実施例】実施例1

J I S 2種相当のチタン板素材(t3.0×100×100mm)をアルコールで洗浄し、20℃の8重量%フッ化水素酸水溶液中で2分間処理した後、120℃の60重量%硫酸水溶液中で3分間処理した。次いで、チタン基体を硫酸水溶液から取り出し、窒素雰囲気中で冷水噴霧し、急冷した後、乾燥させた(以下、以上の工程を前処理ということがある)。次いで該チタン基体を陰極とし、φ6mmのタンタル電極を使用してアルゴン置換したグローボックス中で放電加工を15分間行ない、チタン基体表面層にタンタルが拡散した厚さ約70μmの合金層を形成させた。

【0041】次いで、120℃の60重量%硫酸水溶液中で10秒間処理し、表面からの深さ5μm程度までの合金層中のチタンを溶出させ、該チタン基体上にチタンとタンタルの合金層を介して多孔性タンタル層を形成させた後、乾燥させた。

【0042】次いで、塩化イリジウム酸のブタノール溶液と塩化タンタルのエタノール溶液を混合し、Ir5.9g・dm⁻³及びTa50g・dm⁻³(金属換算)を含有する塗布液を調製した後、メスピペットで1dm²当たり0.3cm³秤量し、それを上記基体上に塗布した後、50℃で30分間乾燥させ、更に500℃の大気中で10分間焼成した。この工程を2回繰返し、中間酸化物を被覆した。中間酸化物のTa被覆量は0.045g・dm⁻²(金属換算)であった。

【0043】次に外層を得るため、塩化イリジウム酸のブタノール溶液と塩化タンタルのエタノール溶液を混合し、Ir50.0g・dm⁻³及びTa31.4g・dm⁻³(金属換算)を含有する塗布液を調製した後、メスピペットで1dm²当たり0.3cm³秤量し、それを上記基体上に塗布した後、50℃で30分間乾燥させ、更に500℃の大気中で10分間焼成した。この工程を19回繰返して実施例電極-1を作製した。外層のIr担持量は0.3g・dm⁻²であった。

実施例2~3

上記実施例電極-1と同様の方法で外層のIr担持量を同じにして酸化物の組成を下記表-1に示すように変えた実施例電極-2~3を作製した。

比較例1~3

J I S 2種相当のチタン板素材(t3.0×100×100mm)をエチルアルコールで脱脂洗浄し、20℃の8重量%フッ化水素酸水溶液中で2分間処理した後、120℃の60重量%硫酸水溶液中で3分間処理した。チタン基体を硫酸溶液中から取り出し、窒素雰囲気中で冷水を噴霧し急冷した。さらに、20℃の0.3重量%フッ化水素酸溶液中に2分間浸漬した後水洗した。

【0044】次いで、ジニトロジアンミン白金を硫酸溶液に溶解してPt含有量5g・dm⁻³、pH約2、50℃に調整した状態の白金めっき浴中で3A・dm⁻²で約50秒間のメッキを行なってPtを析出させた後、乾燥させた。拡散被覆量

は $0.02\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}$ であった。次いで、上記実施例電極-1と同様の方法で中間酸化物および外層を被覆して下記表-1に示すような比較例電極-1~3を作製した。

比較例4

上記実施例電極-1と同様にしてチタン基体を前処理した後、塩化イリジウム酸のブタノール溶液と塩化白金酸のブタノール溶液と塩化タンタルのエタノール溶液を混合し、 $\text{Ir}40.6\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 及び $\text{Pt } 16.5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 及び $\text{Ta}22.9\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ （金属換算）を含有する塗布液を調製した後、メスピペットで 1dm^2 当たり 0.3cm^3 秤量し、それを上記基体上に塗布した後、 50°C で30分間乾燥させ、更に 500°C の大気中で10分間焼成した。この工程を2回繰返し、中間層を形成させた。

【0045】次いで、上記実施例-1と同様の方法で、外層を被覆して下記表-1に示すような比較例電極-4を作製した。

比較例5

更に、上記実施例電極-1と同様にしてチタン基体を前処理した後、上記実施例-1と同様の方法で、中間層および外層を被覆して下記表-1に示すような比較例電極-5を作製した。

【0046】実施例1~3及び比較例1~5で得られた各電極を次の条件下で電解したときの電極寿命を下記表-1に示す。

【0047】表-1より、実施例電極の電極寿命が長いことが分かる。

<電解条件>

電解液 : $1\text{M H}_2\text{SO}_4 - 1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

電流密度 : $400\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$

対極 : Pt

極間距離 : 10mm

【0048】

【表1】

表-1

	中間層 (モル%)	外層組成 (モル%)	電極寿命 (hour)
実施例電極-1	Ta-(10IrO ₂ -90TaO _x)/Ta-Ti合金	60IrO ₂ -40TaO _x	2,500
実施例電極-2	Ta-(10IrO ₂ -90TaO _x)/Ta-Ti合金	70IrO ₂ -30TaO _x	3,500
実施例電極-3	Ta-(10IrO ₂ -90TaO _x)/Ta-Ti合金	80IrO ₂ -20TaO _x	4,500
比較例電極-1	Pt-(10IrO ₂ -90TaO _x)	60IrO ₂ -40TaO	1,000
比較例電極-2	Pt-(10IrO ₂ -90TaO _x)	70IrO ₂ -30TaO _x	1,510
比較例電極-3	Pt-(10IrO ₂ -90TaO _x)	80IrO ₂ -20TaO _x	1,700
比較例電極-4	50IrO ₂ -20Pt-30TaO _x	80IrO ₂ -20TaO _x	850
比較例電極-5	10IrO ₂ -90TaO _x	80IrO ₂ -20TaO _x	940

* xはTaの酸化の程度を表し、1~2.5の数である。表-2においても同じ。

【0049】比較例6~7

上記実施例1と同様にして、チタン基体表面層にタンタルが拡散した厚さ約 $70\mu\text{m}$ の合金層を形成させた。次いで、上記実施例1と同様の方法で中間酸化物および外層を被覆して下記表-2に示すような比較例電極-6を作製した。

【0050】更に、JIS2種相当のチタン板素材(t $3.0\times 100\times 100\text{mm}$)をエチルアルコールで脱脂洗浄した後、アルミナグリッド(#24)を使用して圧力 $4\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ でブラスト処理を行なった。次いで、タンタル粉末(粒径 $5\sim 50\mu\text{m}$)を用いて減圧プラズマ溶射装置(200Torr、アルゴンガス、50kw)で溶射を行ない、厚さ約 $50\mu\text{m}$ の溶射層を形成させた。

【0051】次いで、上記実施例1と同様の方法で、外層を被覆して下記表-2に示すような比較例電極-7を作製

した。

【0052】このようにして得られた各電極を次の条件下で電解したときの電極寿命を下記表-2に示す。比較のため、実施例電極-2の値も示す。

【0053】表-2より、チタン基体の腐食が進行しやすい酸性液中、単な電位環境下にさらされても、耐食性が優れた実施例電極は、長寿命であることが分かる。

<電解条件>

電解液 : $1\text{M H}_2\text{SO}_4 - 1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

電流波形 : $100\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で80秒間電解後、 $-10\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で20秒間電解の繰り返し

対極 : Pt

極間距離 : 10mm

【0054】

【表2】

表-2

	中間層 (モル%)	外層組成 (モル%)	電極寿命 (hour)
実施例電極-2	Ta-(10IrO ₂ -90TaO _x)/Ta-Ti合金	70IrO ₂ -30TaO _x	3,500
比較例電極-6	10IrO ₂ -90TaO _x /Ta-Ti合金	70IrO ₂ -30TaO _x	2,130
比較例電極-7	Ta	70IrO ₂ -30TaO _x	990

フロントページの続き

(72)発明者 小栗 雅之

埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金

属興業株式会社草加第一工場研究部

(72)発明者 佐々木 幸記

埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金

属興業株式会社草加第一工場研究部

Fターム(参考) 4K044 AA06 AB02 AB10 BA02 BA12

BB03 BB04 BB13 CA15 CA34

CA35 CA36 CA44 CA53